

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01230214 A**(43) Date of publication of application: **13.09.89**

(51) Int. Cl.

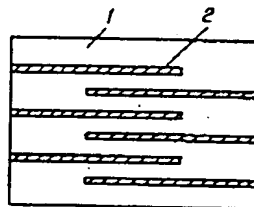
H01G 4/12
H01G 4/30
(21) Application number: **63056635**(22) Date of filing: **10.03.88**(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**
(72) Inventor: **NISHIMURA TSUTOMU**
NAKATANI SEIICHI
YUHAKE SEI
TERADA YUKIO
(54) MANUFACTURE OF LAMINATED CERAMIC CAPACITOR**(57) Abstract:**

PURPOSE: To improve reliability, by adding copper (II) oxide as the raw material for electrode material, and specifying the conditions for the manufacturing process.

CONSTITUTION: A raw sheet wherein at least organic binder and plasticizer are added into a ceramic dielectric material 1 whose main component is a lead compound is manufactured. An electrode pattern is printed on the raw sheet with a paste composition whose main component is copper (II) oxide. The desired number of said sheets and other sheets wherein electrode patterns are formed are laminated, and a multilayered structure is implemented. Said multilayered body is heat-treated in the air, and the organic binder in the inside is decomposed and scattered. Thereafter, the body undergoes reduction in a hydrogen atmosphere at a temperature of 175-250°C. Then, the copper (II) oxide is reduced, but the lead compound in the dielectric material 1 is not reduced. Then, the body is sintered in a nitrogen atmosphere under the state wherein the body is embedded in the powder of carbon or graphite. Then, the surrounding of the laminated body becomes a slightly reduced atmosphere. The remaining oxide in the electrode 2 is reduced, and metal copper is obtained.

Since the lead compound is used as the dielectric material and the copper is used as the electrode 2, a product that deteriorates the characteristics is not formed, and the reliability can be improved.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio



M298-DE

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平1-230214

⑫ Int. Cl.

識別記号

序内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)9月13日

H 01 G 4/12
4/30

3 1 1

7924-5E
Z-7048-5E

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全1頁)

⑭ 発明の名称 積層セラミックコンデンサの製造方法

⑮ 特 願 昭63-56635

⑯ 出 願 昭63(1988)3月10日

⑰ 発 明 者	西 村 勉	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	中 谷 誠 一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	祐 伯 聖	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	寺 田 幸 男	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑲ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

積層セラミックコンデンサの製造方法

2. 特許請求の範囲

酸化合物を主成分とするセラミック誘電体材料に少なくとも有機バインダ、可塑剤を含む生シートを作製する工程と、前記生シート上に酸化第二銅を主成分とするペースト組成物で電極パターンを印刷し、前記生シートとは別の電極パターン形成生シートを所望の枚数積層して多層化するか、もしくは、前記生シート上に前記酸化第二銅ペーストと電極パターンの印刷の後、新たに生シートを積層し、さらにその上に前記酸化第二銅ペーストで電極パターンを印刷する方法を繰り返すか、多層化する工程と、前記多層体を空气中で多層体内部の有機バインダが分解、揮散するに十分な温度で熱処理を行なう工程と、しかる後水素雰囲気中で173℃～250℃の間の温度で還元熱処理を行なう工程と、さらに前記還元済多層体を炭素またはグラファイトの粉体中に埋めた状態か、

あるいは、炭素またはグラファイトから成る容器に入れた状態で窒素雰囲気中で焼結させる工程と、さらに外部端子電極を形成する工程よりなることを特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電子機器の小型軽量化のために有効な、回路基板に固実装するチップ部品、中でも特に多く利用される積層セラミックコンデンサの製造方法に関するものである。

従来の技術

積層セラミックコンデンサは、電極と誘電体セラミック材料とが層状に構成されているもので、セラミック作製技術によって一体化、固体化されるため、小型で大容量のものが得られる。さらに電極が内蔵されるため、電気誘導成分が少なく高周波用途にも優れた性能を示す。また、チップ型は、リード線がないので部品実装の際、素材が可能な電子機器の小型軽量化への要求にもマッチ

特開平1-230214(2)

し、今後ますます発展が期待されている。

一方、コンデンサの材質における分類から、アルミ電解、タンタル電解、紙、有機フィルムなどがあげられ、積層セラミックコンデンサの容許範囲から、それらのすべてと狭き関係にある。したがって、積層セラミックコンデンサの今後に要求される項目としては、大容量化、小型化、高信頼性、低価格化などがあげられ、特に低価格化に対する要求は、非常に大きいものがある。積層セラミックコンデンサの価格をその構成要素から見た場合、内部電極材料費が7割以上を占めると言われている。大容量を得るために積層を増した場合などさらに内部電極材料費の低減に迫られる割合は高くなる。そのため、積層セラミックコンデンサのコストが内部電極材料によって左右されるといっても過言ではない。一般に用いられる内部電極用合金として、 Pt 、 Pd 、 Au 、 Ag が上げられるが、誘電体と同時焼成する必要性から、誘電体焼結温度より高い融点を持つものを選定せねばならない。そして、 Pt 、 Pd 、 Au 、 Ag の融点

はそれぞれ1773℃、1555℃、1063℃、960.5℃であり、 Au は価格が高いために使用されることはなく、また Ag は融点が低いため厚膜で使用されることはない。通常は $Pt-Pd-Au$ 、 $Pt-Pd$ の合金として使用され、積層コンデンサの中で、内部電極コストの占める割合が高いのは、以上のような理由による。そして、これらのコストダウンを図るべく各方面で種々の検討がなされている。中でもこれらの貴金属のうちで比較的コストの安い Ag に注目し Ag をいかに多く使用するか、つまり、より低温で焼結する誘電体材料を開発するという方法である。この技術を低温焼結材料技術と呼び各方面で検討がなされている。(例えば、特開昭49-19399号公報)。

又、一方では、 Pd と Ag の二元系合金が金率低廉であることを利用しセラミック誘電体の焼成温度の低下に応じて Ag の使用量を増加していく方法がとられた。この方法により、 Pd の使用量を減少させることができ、合せて、 Pd の酸化還

元ともなうクラックや、デラミネーションの発生を抑制に対して役立つものであった。しかしながら Ag は、低コスト、高導電性の反面、マイグレーションが起こりやすいため、信頼性に欠ける。そこでマイグレーション抑制のため、不活性な Pd を含めざるを得ないのが現状である。

そこで、近年注目を集めているのが卑金属材料を用いる方法である。卑金属材料の代表としては、 Ni 及び Co が主なもので低コストであるばかりでなく、マイグレーション性なども良好であり、今後増々使用が拡大されるであろうと思われる。次に卑金属材料を電極として用いる積層コンデンサの作製法について簡単に述べる。 Co または Ni 等の卑金属は、酸素などの不活性な雰囲気中で焼成しなければ酸化されてしまい電極として作用しない。一方、コンデンサ材料内部の有機バインダ及び卑金属ペースト内に含まれる有機バインダを分解除去するためには、いくぶんかの酸素が必要である。そのため、卑金属材料を用いた積層コンデンサの焼成は、熱力学的に示されるカーボ

ンの酸化と、卑金属の還元が両立する雰囲気中での焼成時の温度領域で保持して行なわれなければならない。又、別の方法として、電極材料の焼成原料に酸化ニッケル、酸化銅などの卑金属酸化物を用い、誘電体シート及び卑金属酸化物中に含まれる有機成分を空気中での熱処理によって完全に除去した後、還元処理によって卑金属酸化物を卑金属に還元し、最後に酸素などの不活性雰囲気中で焼成し焼結させるという方法もある。(例えば、特開昭61-144813号公報、特開昭61-160602号公報)この方法によって、焼成時における雰囲気制御が非常に容易になった。

発明が解決しようとする課題

しかしながら、上記の卑金属酸化物を用いる方法においても問題がある。それは、電極材料の誘電体材料中への不必要な混入である。この混入が積層セラミックコンデンサの初期特性及び寿命試験後の特性に悪影響を及ぼす。還元工程において電極材料の出発原料である卑金属酸化物は金属には完全に還元されるものの、酸バインダ工程時

特開平1-230214(3)

に誘電体中に拡散した亜硫酸化合物が存在し、それらの酸化物については、十分に還元する事はできない。そのため、次の焼成工程において、上記の拡散した酸化物がさらに誘電体中に拡散することとなる。それによって積層セラミックコンデンサの特性を低下させる事となる。また、還元工程において窒素と水素の混合気体を用いているため、通常亜硫酸化合物単体を水素中で還元するよりも高い温度で還元している。それによって、還元の際に再現性が低く、ひいては電極部分に亜硫酸化合物状態のものが残ったり（還元不十分）、あるいは誘電体成分までも還元してしまったり（還元過剰）という事が起こる。

課題を解決するための手段

上記課題を解決するために、本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法において、内部電極としての金属材料にCuを使用することができ、かつ誘電体材料に銅化合物を用いることが可能となるように構成するものである。すなわち、銅化合物を主成分とするセラミック誘電体材料に少な

くとも有機バインダ、可塑剤を含む生シートを作製する工程と、前記生シート上に酸化第二銅

(CuO) を主成分とするペースト組成物で電極パターンを印刷し、前記生シートとは別の電極パターン形成生シートを所望の枚数積層して多層化するか、もしくは、前記生シート上に前記酸化第二銅ペーストで電極パターンの印刷の後、新たに生シートを積層し、さらにその上に前記酸化第二銅ペーストで電極パターンを印刷する方法を繰り返して行ない多層化する工程と、前記多層体を空气中で多層体内部の有機バインダが分解、拡散するに十分な温度で熱処理を行なう工程と、しかる後水素雰囲気中で175℃～250℃の間の温度で還元熱処理を行なう工程と、さらに前記還元所多層体を炭素またはグラファイトの粉体中に埋めた状態か、あるいは、炭素またはグラファイトから成る容器に入れた状態で、窒素雰囲気中で焼結させる工程と、さらに外部端子電極を形成する工程により得られるものである。

作用

本発明は、電極材料の出発原料に酸化第二銅を用いること、及び製造工程条件を下記のようにすることによって、内部電極がCuで、誘電体材料が銅化合物からなる、特性の優れた、また、寿命試験後においても特性劣化の少ない積層セラミックコンデンサの製造方法を確保するものである。まず還元工程を水素雰囲気にする。酸化第二銅粉は、水素雰囲気中においては約150℃以上の温度で十分に還元される。一方、誘電体材料である銅化合物は、同じく水素雰囲気中で還元処理をする場合、250℃以上の温度で熱処理した時に金属銅が生成する。上記の様に、酸化第二銅が還元し、誘電体材料は還元されない温度領域が、水素雰囲気中で熱処理した場合約150℃で存在する。そのため、酸化第二銅のみを十分に還元され、誘電体は還元されない（酸化しない）という条件を容易に設定できる。次に焼成工程であるが、窒素雰囲気中での焼成の際、還元後の積層セラミックコンデンサを炭素またはグラファイトの粉体中に埋めた状態か、あるいは炭素またはグラファイトから成

る容器に入れた状態で行なうというものである。これによって、積層コンデンサの両面が焼成中わずかに還元雰囲気になり、電極中に残った酸化第二銅(CuO)や酸化第一銅(Cu₂O)は還元され金属Cuとなり、また炭バインダ工程において誘電体中に拡散した酸化第二銅については拡散を抑制する効果がある。又、銅の酸化物とカーボンあるいはグラファイトが反応をしても生成するものはCuO又はCO₂であり、気体として排除されるため、電極あるいは誘電体材料との間で特性を悪くするような反応生成物をつくらない。

実施例

以下に本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法の一実施例について、図面を参照しながら説明する。

まず本発明にかかる誘電体材料は、Pt(Mn,Co,Nb,La)O₂をベースとしたTMMセラミックス組成、誘電材料(Y5U153U)を使用した。平均粒径は1.5μmで、温度特性はY5U相当のものである。焼成は、950℃-2hrsである。

特開平1-230214(4)

この誘電材料を無溶媒分とし、有機バインダビは
ブチラール樹脂、可塑剤としてターロップチルフ
クレート、溶剤としてトルエンを等重量に示した
組成で混合し、スラリーとした。

第 1 区

医殺成分	100重量部
ブチアル樹脂	25重量部
ターノブチルフタレート	5重量部
トルエン	40重量部

このスラリーをドクターブレード法で有機フィルム上に造膜し、グリーンシートとした。乾気後のグリーンシート厚みは約45 μ mであった。この時造膜から乾燥、任意の寸法での打抜きを連続的に行なうシステムを使用した。次に導体ペーストは、酸化第二銅（平均粒径2 μ m）を主成分とし、添加物として炭素粉末を向上させるため、同じ焼成体材料と同一の粉体を10重量%加えたものを無機成分とし、有機バインダであるポリブチルメタクリレート（PBMA）をタービネオールに溶かしたビヒクルを加え三段ロールにより適度な

要な放散が起こるため、約7.5μで以下が望ましい。例えば8μで2時間曝光した場合には、電極層のC/Oが完全に誘電体層に放散してしまい、電極層がなくなってしまう。

また脱バイ温度の決定は、あらかじめ有機バイ
ングの熱分析を行ない、その結果に基づいて行な
われるもので、バイング除去工程の後も残存カー
ボン量の分析を実施し、充分なバイング除去が行
なわれたことを確認する事が望ましい。尚本実施
例で用いた脱バイング条件で脱バイングした積層
セラミックコンデンサ試料を元素分析した結果、
充分にバイング除去されている事が確認された。
本脱バイング工程の温度プロファイルを図2に示
す。次に還元工程であるが、120mmφのアル
ミナ製炉芯部を用いた電炉炉内に前記の脱バイ
ング済の積層体を導入し、炉内を還元ガスで置換し
た後、さらに水素で置換した。水素で置換した後
の水素ガスの流量は0.5 l/minとし、その後、炉
内を50℃/hrの昇温スピードで200℃にし、
2時間還元処理を行なった。本還元工程は200

粘着になるように浸漬したものを取いた。この導
体ペーストを前記加工済のグリーンシート上にス
クリーン印刷して電極パターンを形成した。同様
にして作製した電極形成済グリーンシートを対向
電極として構成されるように所望の良材積層し、
熱プレスで80度で100kg/cm²の圧力で張り合
わせた。そして所定の寸法に切断する。これによ
り、第1図に示すようなグリーンシート積層体が
形成される。次にこの半焼成済グリーンシート積層
体のバインダ除去を行なう。本実施例に使用した
グリーンシート材料中の有機バインダ及び導体ペ
ースト中の有機バインダは、それぞれブチラール、
PBAである。従って空気中の熱処理で分解途
去を行なうためには、約400度以上の温度でな
ければならない。従って本実施例では、450度
の温度で2時間脱バインダを行なった。実験スビ
ードは50度/分とした。尚、脱バインダ温度は、
バインダが分解する温度以上であれば良い。しか
し、必要以上に高温で熱処理すると導体ペースト
の無機成分であるCuOの結晶材料中への不浸

てで行なったが、1750まで50での還元温度範囲で、C₆₀が完全に金庫C₆₀に還元し、誘電体材料は変化しないという条件をつくり出す事が出来る。この還元工程の温度プロファイルの一例を第3図に示す。次に焼成工程は還元工程と同じ形状率を用いて行なった。試料はカーボン粉末の中に還元済層厚をうすめたものを用いた。試料の層厚を第4図に示した。10は96%±0.5%焼結基板、20は数粉であり本実験例においてBN（窒化硼素）を用いた。30は還元済層厚であり、40はカーボン粉末である。前、台として用いた96%±0.5%焼結基板や数粉のBNは、誘電体材料と反応を起こさない。そのため、誘電体と反応せず焼成工程の温度、雰囲気において安定なものであれば上記の物質に限るものではない。この様にして焼結した試料を管状炉内に入れ、空系露点で950で焼結した。例、内部吸着炭素量は、O₂濃度計の計測では1~2 ppmであった。また温度プロファイルを第5図に示す。

特開平1-230214(5)

以上のようにして作製された積層セラミックコンデンサに外部端子を取り出すための電極、いわゆる外部電極（金属膜ペースト塗布、電極の後600℃での窒素雰囲気中焼付け）を設けて、コンデンサとしての評価を行った。

また、比較のために、還元工程を200℃の温度で、窒素と水素の混合雰囲気（流量は窒素ガス0.8 l/min、水素ガス0.2 l/min）中で行ない、焼成工程においては、温度プロファイルと雰囲気は同じであるが、カーボン粉末中に積層体を埋めずに焼成したものを作製した。尚、本発明の製造方法にもとづいて作製した積層セラミックコンデンサも、比較のために作製した積層セラミックコンデンサも、炭化工程までは、まったく同様の条件で処理されたものである。又、比較のためのコンデンサについても外部電極は、金属膜ペーストを窒素中600℃で焼付けた。以上の様にして作製した積層セラミックコンデンサの初期特性（容量、tanδ、絶縁抵抗）ならびに、寿命試験後の特性を評価した。寿命試験は、60℃

95%RH、50VDCのバイアスの条件下で500時間保持した後の特性である。評価結果の平均値を第2表に示す。各々の条件で作製した試料はそれぞれ10個である。

（以下 空白）

第2表

還元条件	焼成条件	初期特性	寿命試験後
200℃-2時間 水素・窒素混合 H ₂ :1.0 l/min	950℃焼成 In-out 3時間 窒素雰囲気 N ₂ :1.0 l/min カーボン粉末中に埋めて焼成	容量: 50,000pF tanδ: 1.50% 絶縁抵抗: 4.0×10 ¹⁰ Ω 比較電圧: 1000V	容量: 49,000pF tanδ: 1.62% 絶縁抵抗: 3.5×10 ¹⁰ Ω 比較電圧: 980V
350℃-2hrs 窒素・水素混合 雰囲気 N ₂ :0.3 l/min H ₂ :0.2 l/min	950℃焼成 In-out 9時間 窒素雰囲気 N ₂ :1.0 l/min カーボンなし	容量: 30,000pF tanδ: 2.25% 絶縁抵抗: 1.5×10 ¹⁰ Ω 比較電圧: 600V	容量: 28,000pF tanδ: 4.80% 絶縁抵抗: <10 ⁷ Ω 比較電圧: 520V
実 験 例			比 較 例

第2表よりも明らかなように、本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法によって作製したものは、非常に優れた特性を示し、実用上充分な特性である。とりわけ、寿命試験後の特性においても、初期特性とはほとんど変化がなく、極めて信頼性の高い積層セラミックコンデンサであるといえる。又、本発明の実施例の結果と、比較例を比べた場合、初期特性、寿命試験後の特性ともに本発明の製造方法により作製したものが優れている。この結果からも、還元工程時に水素雰囲気を用い、低い温度で還元することと、焼成工程時に試料をカーボン粉末中に埋めて焼成する事が、優れた特性と信頼性を得るために非常に有効である事は明らかである。又、焼成後の試料を見た場合、本発明にある試料は誘電体部分が、誘電体材料粉と同じ淡い黄色であるのに対して、比較例の試料は、誘電体成分が褐色となり明らかに酸化銅の生成が不要な酸過剰に起こっているのがわかる。

今回、実施例には、カーボン粉末の量について、はじけなかったが、カーボン粉末量を種々変えて

特開平1-230214 (6)

同様に実験を行なったところ、試料が完全に燃えている状態で焼成すれば、カーボン粉末量による、初期特性及び寿命試験後の特性に対する影響は認められなかった。又、カーボン粉末中に埋めるのではなく、カーボン性の容器中に試料を入れて同様に焼成を行ない特性を調べたが、この方法においても、カーボン粉末中に埋めた場合と同様、優れた特性を有する積層セラミックコンデンサが得られた。

発明の効果

以上述べたように本発明の製造方法によれば、極めて誘電特性に優れ、信頼性の高い鉛化合物を誘電体材料として使用できるばかりでなく、脱バインダ、還元、焼成の各工程を前記のような積成本代で作成する事で、初期特性に優れ、さらに信頼性の非常に高い積層セラミックコンデンサが得られるものである。つまり、鉛化合物を用いた誘電体は一般に、誘電性に優れ、低温で焼成ができるので、極めて量産に適した誘電材料である。又、本発明の製造方法によって得られるCPOを内部電

極とする積層セラミックコンデンサは、CPOのもつ誘電抵抗の低さ、マイグレーション性の良さ、低コストの利点を充分に発現できるものであり、極めて効果的な発明である。

4. 図面の簡単な説明

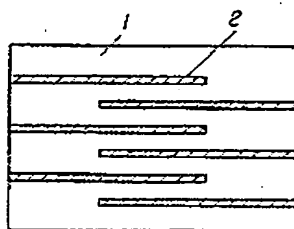
第1図は本発明の製造方法によって作製されたグリーンシートによる積層セラミックコンデンサを示す構成図、第2図は本発明の製造方法の脱バインダ工程の温度プロファイルの一例を示すグラフ、第3図は本発明の製造方法の還元工程の温度プロファイルの一例を示すグラフ、第4図は本発明の製造方法の焼成時の試料の状態の一例を示す説明図、第5図は本発明の製造方法の焼成工程の温度プロファイルの一例を示すグラフである。

1……鉛化合物誘電体材料、2……内部電極、10……96% Al_2O_3 焼結済基板、20……炭粉、30……還元誘電層材料、40……カーボン粉末。

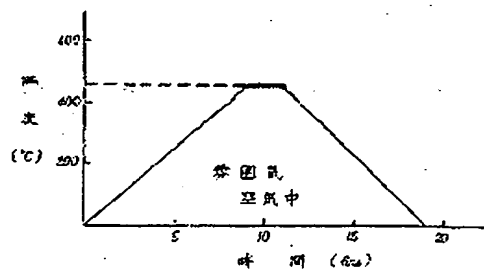
代理人の氏名 弁理士 中尾敏男 ほか1名

1……鉛化合物誘電体材料
2……内部電極

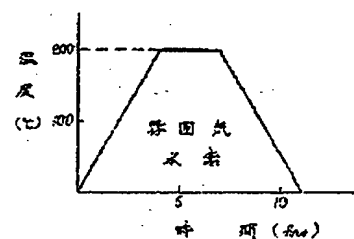
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

10……96% Al_2O_3 焼結済基板
20……炭粉
30……還元誘電層材料
40……カーボン粉末



特開平1-230214 (7)

第 5 図

